

稻藁及び籾殻に関する化学的研究

第 3 報

ペントザン類の鍍酸に対する挙動に就て

鴛 淵 武 雄

(農学部 農産製造研究室)

著者は第2報に於てペントザン等の NaOH 溶液に対する挙動を明かにしたが、引続きそれ等の鍍酸による溶出に就て実験を試みた。鍍酸としては塩酸及び硫酸の二者を選び、種々条件を変化せしめてペントザン等の溶出状況を比較検討し、更に纖維素利用上の見地より纖維素を害うことなく出来る限りペントザンを除去しうる条件を求めるために処理残渣のペントザン、纖維素並びに廢液中のフルフラール含有量等を檢したので、その結果を報告する。

鍍酸によるペントザンの溶出に関しては、既に下田功等¹⁾が藁について塩酸、硫酸及び硝酸を使用して除去しフルフラールを回収する可能性に就て論じ、又三枝氏も硝酸及び硫酸を使用してその除去率を檢している。³⁾

実 験 の 部

〔I〕 実 験 方 法

試料は前報既載のものを使用し、同様の液比即ち風乾試料 3.00g に酸液 50 倍量 150CC を加えて逆流冷却器を附し、酸液の濃度並びに処理条件を変化せしめて処理した後、残渣に就て残留率、フルフラール、ペントザン、纖維素含有量等を測定し、更に廢液に就てはフルフラールを定量した。

分析方法に就ては既報の方法に據り、廢液中のフルフラールの分析には次の如く実施した。即ち硫酸廢液に於ては先づ BaCO₃ を用いて中和し、更に少しく過剰に加えて水蒸氣蒸溜に附して 250CC 溜出せしめ、それに就てフルフラールを檢した。尙塩酸の場合もこれと同様である。

初めに述べた如く、本実験に於ては両試料のペントザンの鍍酸に対する挙動を明かにすると共に纖維素を害うことなくペントザンを除去しうる条件を見出す目的の下に、両試料の塩酸及び硫酸による各種条件下の処理実験、同一酸液を反覆使用せる場合の実験並びに酸液使用量(液比)を変化せしめた場合の実験をそれぞれ実施した。

〔II〕 稻藁の塩酸及び硫酸による処理実験

塩酸を使用して 100°C - 1 時間及び 60°C - 5 時間処理した結果を第 1 表及第 2 表に示す。

Table 1
Treatment at 100°C-1hr. with HCl (in boiling bath)
Sample : Rice-straw

Conc. of HCl (N)	0.2	0.4	0.6	1.0	2.0	3.0
Residue (%)	62.31	60.42	64.55	56.28	57.84	55.29
Furural (＃)	6.60	5.33	5.56	3.45	3.46	1.88
Pentosan (＃)	11.35	9.16	9.59	5.93	5.97	3.24
Ash (＃)	—	—	12.61	13.07	13.06	13.37
CH ₃ O- (＃)	—	—	—	2.66	—	2.65
Cellulose (＃)	63.14	65.78	76.11	62.68	65.96	65.83
Furfural in waste acid (%/orig. Sample)	0.30	0.60	0.80	2.06	6.17	15.34

Table 2
Treatment at 60°C-5hrs with HCl
Sample : Rice-straw

Conc. of HCl (N)	0.6	1	2	3
Residue (%)	77.07	70.20	—	61.10
Furfural (//)	12.19	9.60	6.89	5.62
Pentosan (//)	20.83	16.52	11.71	9.68
Ash (//)	12.75	12.73	12.32	12.96
Furfural in waste acid (%/orig. Sample)	0.11	0.10	0.28	1.52

硫酸を使用した場合の結果を第3表及び第4表に掲げる。

Table 3
Treatment at 100°C-1hr. with H₂SO₄
Sample : Rice-straw

Conc. of H ₂ SO ₄ (N)	0.2	0.4	0.6	1.0	2.0	3.0
Residue (%)	66.51	62.80	63.13	60.96	58.97	58.90
Furfural (//)	9.71	7.86	6.48	5.39	4.44	4.24
Pentosan (//)	16.64	15.70	11.09	9.23	7.63	7.28
Ash (//)	—	—	14.31	12.89	12.88	13.16
CH ₃ O- (//)	—	—	—	2.54	—	2.57
Cellulose (//)	62.85	64.37	68.79	71.62	71.28	73.46
Furfural in waste acid (%/orig. Sample)	1.02	1.30	1.63	0.55	1.52	1.83

Table 4
Treatment at 60°C-5hrs. with H₂SO₄
Sample : Rice-straw

Conc. of H ₂ SO ₄ (N)	0.6	1.0	2.0	3.0
Residue (%)	78.80	79.50	72.23	67.46
Furfural (//)	14.19	13.54	11.09	8.72
Pentosan (//)	24.30	23.15	18.96	14.96
Ash (//)	—	—	—	—
Furfural in waste acid (%/orig. Sample)	0.08	0.11	0.17	1.25

〔Ⅱ〕 籾殻の塩酸及び硫酸による処理実験

塩酸を使用した二系列の結果を第5表及び第6表に示す。

Table 5
Treatment at 100°C-1hr. with HCl
Sample : Rice-husks

Conc. of HCl (N)	0.2	0.4	0.6	1.0	2.0	3.0
Residue (%)	79.56	77.12	76.25	73.37	70.76	68.73
Furfural (//)	6.77	5.82	4.34	4.01	2.50	1.42
Pentosan (//)	11.65	10.00	7.54	6.91	4.30	2.49
Ash (//)	—	—	17.44	17.55	18.10	18.76
CH ₃ O- (//)	—	—	—	4.28	—	4.30
Cellulose (//)	47.66	48.70	53.04	48.78	51.42	48.03
Furfural in waste acid (%/orig. Sample)	0.30	0.40	0.49	1.07	5.49	12.98

Table 6
Treatment at 60°C-5hrs. with HCl
Sample : Rice-husks

Conc. of HCl (N)	0.6	1.0	2.0	3.0
Residue (%)	92.90	86.60	80.82	77.76
Furfural (//)	11.05	9.06	6.75	5.31
Pentosan (//)	18.07	15.56	11.56	9.16
Ash (//)	13.96	15.36	16.19	17.00
Furfural in waste acid (%/orig. Sample)	0.09	0.12	0.30	1.28

硫酸による結果は第7表及び第8表の通りである。

Table 7
Treatment at 100°C-1hr. with H₂SO₄
Sample : Rice-husks

Conc. of H ₂ SO ₄ (N)	0.2	0.4	0.6	1.0	2.0	3.0
Residue (%)	86.38	84.00	78.22	77.86	73.84	72.86
Furfural (//)	9.81	8.57	6.75	5.94	4.48	3.86
Pentosan (//)	16.78	14.71	11.66	10.22	7.70	6.65
Ash (//)	—	—	16.66	16.91	15.76	17.46
CH ₃ O- (//)	—	—	—	4.18	—	—
Cellulose (//)	48.84	48.46	48.90	49.16	49.64	49.10
Furfural in waste acid (%/orig. Sample)	0.06	0.37	1.31	0.52	1.55	2.65

Table 8
Treatment at 60°C-5hrs. with H₂SO₄
Sample : Rice-husks

Conc. of H ₂ SO ₄ (N)	0.6	1.0	2.0	3.0
Residue (%)	90.94	93.74	90.19	85.04
Furfural (//)	11.32	11.18	10.35	8.95
Pentosan (//)	19.41	19.16	17.74	15.38
Ash (//)	—	—	—	—
Furfural in waste acid (%/orig. Sample)	0.15	0.18	0.37	1.58

〔Ⅲ〕 同一酸液を反覆使用せる場合の処理実験

稻藁を試料とし、塩酸を反覆使用して且つその都度試料を更新せしめて100°C-1時間処理した結果は第9表の如くである。

Table 9
 Repeated treatment at 100°C-1hr. employing same acid (N-HCl) and each time changing the sample.
 Sample : Rice-straw

	1st	2nd	3rd	4th	5th
Conc. of HCl (N)	1.036	1.000	1.002	1.004	1.006
Conc. of residual HCl (N)	1.000	1.002	1.004	1.006	1.006
Residue (%)	57.11	57.41	57.20	57.53	58.22
Furfural (〃)	3.88	3.60	3.50	3.18	3.36
Pentosan (〃)	6.70	6.20	6.00	5.51	5.79

〔Ⅴ〕 酸液使用量を変化せしめた場合の影響に就て

上記実験に於てはいつも液量は風乾試料に対して50倍量を使用したか、液量を変化せしめた場合の相異を知るために藁を試料となし、液量を10, 20, 30及び50倍量と変化せしめた処理実験を試みた。尚実験方法その他はすべて従前通りに行つた。この結果を第10表に掲げる。

Table 10
 Treatment changing the volium of acid liquor to the sample, at 100°C-1hr.
 Sample : Rice-straw; Acid : N-HCl

Volium ratio	×10	×20	×30	×50
Residue (%)	56.61	56.60	55.92	55.22
Furfural (〃)	4.33	3.81	3.58	3.71
Ash (〃)	13.42	13.50	13.55	13.64
CH ₃ O- Furfural in waste acid (%/orig. Sample)	2.78 2.08	2.61 2.14	2.66 2.05	2.57 2.06

実験結果の考察

初めに述べた諸点に留意して以上の実験結果をみるに次の如く考察せられる。

〔Ⅰ〕 ペントザンの溶出に就て

両試料に於て100°C-1時間処理の場合(第1, 3, 5, 7表参照)は塩酸、硫酸のいつれを使用した場合も残渣中の残留ペントザン含有量は酸濃度の増加に伴つて少くなるが、その減少割合は塩酸の方が硫酸より大きい、即ち同濃度の時は塩酸の方が加水分解作用が大きい様に考えられる。而して試料別に見る時は両試料共に同程度の残留率を示しているが、残渣量を考慮するときは稻藁の方が少しく分解を受け易いことが認められる。而して60°C-5時間の場合に於ては100°Cの場合に比して当然 残留ペントザン量が多い結果を示すが、その挙動は100°Cの場合と略々同様の関係にある。

扱て100°C処理に於ける残渣の繊維素含有量に就て見るに、塩酸の場合は稻藁、籾殻共に酸濃度

の増大に伴つて増加し0.6Nの場合に最高値となり、以後低下している。この事実は酸廢液のフルフラール含有率に於て1N及びそれ以上の濃度のフルフラール含有率がそれ以下に於けるものの含有率に比して遙かに大となる事実より、酸濃度が0.6N附近を越えるときはペントザンの分解と共に纖維素の分解も大きくなつてくるものと推察される。一方硫酸を使用した場合の纖維素含有量は塩酸に於ける場合よりも高い酸濃度即ち両試いづれも1~3N附近で最高値を示し、このことは廢酸中のフルフラール含有率よりも察知出来る。換言すれば硫酸の場合は塩酸に於ける場合よりも加水分解作用が緩かなために纖維素への影響もより高濃度で大となるものと思考さる。然しながらこれらの事実を確認するためには α 纖維素或はその重合度の測定を実施する必要がある。尙本実験に於て纖維素含有量が藁の方が稈穀のそれよりも遙かに高いことは後者の抵抗性の大なることを示している。

同一酸液を反覆使用し、その都度試料を更新した藁に關する実験結果を第9表に見るに、5回の実験範囲内に於ては酸液は反つて反覆使用により加水分解作用は幾分大となつてゆく傾向が認められた。上記ペントザンの挙動より推して稈穀の場合も略々同様のことが云えるものと思考する。

以上の結果はいづれも試料に対して50倍量の液比を以て実施したのであるが、液比を10, 20, 30及び50倍と変化せしめた場合の100°C-1時間の結果を第10表に見るに、処理残渣の成分が10倍のものに於て幾分高いが略々同一値を示すことより、液量の多少はペントザン等の溶出除去には殆んど影響のないことが認められる。

〔Ⅰ〕 灰分に就て

試料中の灰分はいづれの場合も酸処理によつてはアルカリの場合の如くには溶出せず、藁に於ては残渣の約13%前後、稈穀に於ては約16~18%含有する。

〔Ⅱ〕 リグニンの挙動

100°C-1時間処理のものに就て CH_3O -基の定量を行つたが、灰分と同様に酸処理に依つてはその低減は期待されない。

要 旨

稲藁及び稈穀に就て塩酸及び硫酸によるペントザン等の挙動に就て実験を試み、次の事実を明かにした。

- (1) ペントザンは両試料共に酸濃度の増大に伴つて溶出率も大きくなるが、藁の方がより溶出し易く、又塩酸と硫酸とに於ては前者の方が加水分解作用が大である。
- (2) 処理残渣の纖維素含有量並びに廢液中のフルフラール量より、試料の別なく100°Cの場合には塩酸に於ては約0.6N、硫酸の場合には約1~3Nを越えるときは纖維素の分解が激しくなつてくるものと考えられる。
- (3) 実験範囲内に於ては酸液を反覆使用してもそのペントザン除去作用には變りのないことが認められた。
- (4) 試料に対する液量の変化はペントザン除去に影響が認められない。
- (5) 灰分及びリグニンは酸処理によつて僅か溶出するに過ぎない。

文 献

- (1) 下田 功等：織工，17，78，439
- (2) 三枝 八郎：人絹界，10，240

SUMMARY

Chemical Studies on the Rice-Straw and -Husks

Part 3 — On the Behavior of Pentosan and etc. for

Mineral Acids-Treatments

Takeo OSHIBUCHI

(*Lab. of technological Chem. of agri. Products, Fac. of Agri., Kochi Univ.*)

From the treatments with mineral acids (HCl and H₂SO₄ employed) of straw and husks under ordinary atmosphere, the next conclusions were obtained:

(1) Regardless of experimental conditions, dissolved amounts of pentosans increased in proportion to the increase of acidity generally, and pentosans of straw dissolve into acid easily than of husks.

(2) Hydrochloric acid has higher hydrolystic action than sulphuric acid.

(3) From cellulose contents of residue and furfural in waste acids, it is recognized that the decomposition of cellulose in case employed HCl became severely over acidity of 0.6 N and in case of H₂SO₄ over 1~3N.

(4) On the repeated use of acids, the acid decompositionability for pentosans is not drop down after repeated use.

(5) The change of liquor-volume ratio to sample has no effect upon dissolution of pentosans.

(6) Ash and lignin dissolved hardly in acids.

(Received October 31, 1952)